

УДК [544.344.015.3+537.311.322]

На правах рукописи

Демина Анна Николаевна

Фазовая индивидуальность, структура, термические и электрические свойства легированных манганитов лантана
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ni}$).

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург
2006

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Материалы на основе перовскитоподобных оксидов LnMO_3 (где Ln – La или другие РЗЭ, М – Mn, Fe, Ni) находят большое применение в качестве электродов различных электрохимических устройств, керамических мембран, терморезисторов, магниторезисторов и других многофункциональных материалов. В этом ряду соединений особое место занимают частично замещенные манганиты лантана $\{\text{La}_{1-x}\text{M}'_x\}[\text{Mn}_{1-y}\text{M}''_y]\text{O}_{3\pm\delta}$, (где M' – щелочноземельный, M'' – 3d-металл). Способность марганца и других атомов 3d-переходных металлов изменять степень окисления и магнитные состояния создает уникальную возможность широко варьировать электрические, магнитные и каталитические свойства таких оксидов.

Несмотря на интенсивные исследования манганитов, ферритов, кобальтитов и никелатов РЗЭ, являющихся основой материалов для различных электрохимических устройств, многие фундаментальные проблемы химии этих оксидов остаются малоизученными. Сейчас стало понятно, что химическая нестабильность катодов топливных элементов, кислородных мембран и эмиссионных катодов CO_2 -лазеров приводит к возникновению многих проблем, снижает работоспособность и ресурсные возможности приборов. С другой стороны, именно фазовая нестабильность, кислородная и электронная разупорядоченность манганитов, ферритов и никелатов РЗЭ во многом определяет их кислородную проницаемость, уникальные магнитные свойства, высокую электрохимическую и каталитическую активность. Поэтому встает чрезвычайно заманчивая задача путем подбора природы и оптимального сочетания акцепторных и донорных добавок улучшить целевые свойства и свести к минимуму недостатки получаемых многофункциональных материалов.

В связи с этим настоящая работа, посвященная экспериментальному и теоретическому изучению условий получения легированных манганитов $\{\text{La}_{1-x}\text{M}'_x\}[\text{Mn}_{1-y}\text{M}''_y]\text{O}_{3\pm\delta}$, областей их устойчивости, кристаллической структуры, электрических и термомеханических свойств является актуальной.

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (гранты № 04-03-32118, 05-03-32477, РФФИ 06-08-08120-офи 04-03-96134, 04-03-32142), а также грантами CRDF США (REC 005) и Федерального агентства по образованию (НОЦ «Перспективные материалы» ЕК-005-X1, Е02-5.0-221).

Цель работы.

Целью работы являлось изучение фазовых равновесий и кристаллической структуры индивидуальных фаз в сложнокислородных системах La – Sr – Mn – M – O (M = Ti, Fe, Ni), а также исследование электропроводности и

термического расширения наиболее перспективных в практическом отношении перовскитоподобных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ в зависимости от состава (x, y), давления кислорода (P_{O_2}) и температуры (T).

Научная новизна.

- Впервые определены границы устойчивости ($\text{P}_{\text{O}_2}=0.21$ атм., $T=1373\text{K}$) и структурные параметры манганитов лантана в зависимости от содержания легирующих металлов ($\text{LaMn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{SrMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, где $\text{M} = \text{Ti, Fe, Ni}$).
- Проведены детальные исследования фазовых соотношений и впервые построены изобарно-изотермические проекции ($\text{P}_{\text{O}_2} = 0.21$ атм., $T=1373\text{K}$) фазовых диаграмм $\text{La} - \text{Sr} - \text{Mn} - \text{M} - \text{O}$ ($\text{M} = \text{Ti, Fe, Ni}$) на треугольник ($\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$) и квадраты составов ($\text{LaMnO}_3 - \text{SrMnO}_3 - \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{SrTiO}_3$, $\text{LaMnO}_3 - \text{SrMnO}_3 - \text{LaFeO}_3 - \text{SrFeO}_3$ и $\text{LaMnO}_3 - \text{SrMnO}_3 - \text{«LaNiO}_3\text{»} - \text{«SrNiO}_3\text{»}$).
- В широких диапазонах температур ($800 \leq T, \text{K} \leq 1400$) и парциальных давлений кислорода ($10^{-20} \leq \text{P}_{\text{O}_2}$, атм ≤ 0.21) измерена суммарная электропроводность легированных донорными и акцепторными примесями манганитов лантана $\text{LaMn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.4$), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}(\text{Fe, Ni})_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.3$), а также допированного марганцем титаната стронция $\text{SrTi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$. Полученные результаты интерпретированы с позиций химии дефектов атомной и электронной структуры исследованных оксидов.

Практическая значимость

Изученные манганиты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($\text{M} = \text{Ti, Fe, Ni}$) обладают высокой смешанной электронно-ионной проводимостью, коэффициентами термического расширения (КТР), близкими с КТР применяемых в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) электролитов и могут быть использованы в качестве катодов, керамических мембран и катализаторов.

Построенные автором сечения изобарно-изотермических ($\text{P}_{\text{O}_2} = 0.21$ атм., $T=1373\text{K}$) разрезов диаграмм состояния $\text{La} - \text{Sr} - \text{Mn} - \text{M} - \text{O}$ ($\text{M} = \text{Ti, Fe, Ni}$) на треугольник ($\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$) и квадраты составов ($\text{LaMnO}_3 - \text{SrMnO}_3 - \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{SrTiO}_3$, $\text{LaMnO}_3 - \text{SrMnO}_3 - \text{LaFeO}_3 - \text{SrFeO}_3$ и $\text{LaMnO}_3 - \text{SrMnO}_3 - \text{«LaNiO}_3\text{»} - \text{«SrNiO}_3\text{»}$) являются справочным материалом и могут быть использованы при синтезе индивидуальных сложнооксидных фаз, а также для построения полных изобарно-изотермических диаграмм.

Полученные результаты по фазовым диаграммам, температурным и барическим зависимостям электропроводности сложнооксидных фаз носят фундаментальный материаловедческий характер и служат физико-химической основой выбора оптимального химического состава, режимов получения и эксплуатации материалов на основе легированных манганитов

лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ti, Fe, Ni}$) для кислородных мембран, электродов высокотемпературных топливных элементов и катализаторов.

На защиту выносятся:

- Результаты определения структуры, кристаллических параметров и областей гомогенности манганитов лантана в зависимости от природы и содержания легирующих металлов $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 0.15$), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.4$ и $0.05 \leq y \leq 0.15$), $\text{LaMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$ и $0.6 \leq x \leq 0.8$), $\text{SrMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0.6 \leq y \leq 1.0$), $\text{La}_{1+x}\text{Mn}_{1-x-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($-0.04 \leq x \leq +0.05$ и $0 \leq y \leq 0.4$), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$ и $0.0 \leq y \leq 0.4$), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$ и $0.0 \leq y \leq 1$).

- Результаты рентгенографических исследований фазовых равновесий, на основании которых построены изобарно-изотермические проекции ($P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм, $T = 1373\text{K}$) фазовых диаграмм $\text{La} - \text{Sr} - \text{Mn} - \text{M} - \text{O}$ ($\text{M} = \text{Ti, Fe, Ni}$) на треугольник ($\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$) и квадраты составов ($\text{LaMnO}_3 - \text{SrMnO}_3 - \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{SrTiO}_3$, $\text{LaMnO}_3 - \text{SrMnO}_3 - \text{LaFeO}_3 - \text{SrFeO}_3$ и $\text{LaMnO}_3 - \text{SrMnO}_3 - \text{«LaNiO}_3\text{»} - \text{«SrNiO}_3\text{»}$).

- Результаты измерения удельной электропроводности в широких диапазонах температуры ($800 \leq T, \text{K} \leq 1400$) и парциального давления кислорода ($10^{-20} \leq P_{\text{O}_2}$, атм ≤ 0.21) легированных манганитов лантана различного состава $\text{LaMn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($y = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.4), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}(\text{Fe,Ni})_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($y = 0.0, 0.1, 0.2$ и 0.3), а также допированного марганцем титаната стронция $\text{SrTi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$.

- Теоретические модели образования доминирующих типов дефектов, объясняющие изотермические зависимости электропроводности $\lg(\sigma)_T - \lg(P_{\text{O}_2})$ исследованных оксидов.

- Полученные значения коэффициентов термического расширения (КТР) серии индивидуальных оксидных фаз различного состава ($\text{LaMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ $y = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$; $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$; $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ $y = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 17 тезисов Международных и Всероссийских конференций.

Апробация работы.

Основные результаты, полученные в работе, докладывались и обсуждались на втором семинаре СО РАН - УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика», Екатеринбург, 2002; VIII Всероссийском совещании по высокотемпературной химии силикатов и оксидов, Санкт-Петербург, 2002; II всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий», Томск, 2002; Международной кон-

ференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов 2003”, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2003; XIII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, Екатеринбург, 2004; международной научной конференции в Англии «Электрохимия 2004» (“Electrochem 2004”, UK, Leicester, 2004); Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах», Краснодар, 2004; Всероссийской конференции «Менделеевские чтения», Тюмень, 2005; V Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», Саратов, 2005; 208-м Семинаре Электрохимического Общества в Лос-Анджелесе, США («208th ECS meeting », Los-Angeles, 2005), 5 семинаре СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск, 2005; Первом Российском Научном Форуме «Демидовские чтения на Урале», Екатеринбург, 2006.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 136 страницах, работа содержит 21 таблицу, 57 рисунков, список литературы - 229 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, обсуждается практическое и научное значение проделанной работы, дана краткая характеристика изучаемых объектов и сформулированы основные цели работы.

В первой главе проведен анализ литературных данных по фазовым равновесиям, кристаллохимии и электротранспортным свойствам манганитов лантана, образующихся в системах $\text{La}(\text{Sr}) - \text{Mn} - \text{M}(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ni}) - \text{O}$. Особое внимание уделено проблемам влияния природы и концентрации легирующих металлов на свойства манганитов. Конкретизированы поставленные перед настоящей работой задачи исследования.

Во второй главе представлены характеристики исходных материалов, описаны условия подготовки образцов, экспериментальные методы исследования, методики расчётов и обработки полученных экспериментальных данных.

В работе использовали стандартный твердофазный синтез, а также методы предварительной подготовки шихты в виде нитратов с добавлением лимонной кислоты. Заключительный обжиг образцов проводили при 1373K на воздухе в течение 80-120 часов.

Рентгеновские исследования проводили на диффрактометре ДРОН-УМ1 в медном излучении с применением монохроматора из пиролитического графита. Скорость съёмки в зависимости от поставленных задач варьировали

в интервале от 0.1 до 2 градуса в минуту. Интервал углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Идентификации фаз осуществляли, используя картотеку JCPDS. Параметры кристаллических структур уточняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием компьютерных программ “Fullprof”.

Суммарную электропроводность измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в диапазонах $300 \leq T, K \leq 1400$ и $10^{-20} \leq P_{O_2}, \text{ атм} \leq 0.21$.

Коэффициенты термического расширения определяли на воздухе ($P_{O_2} = 0.21$ атм) в диапазоне температур от 300 К до 1200 К на дилатометре AF-1.

В третьей главе представлены результаты исследования фазовых равновесий и уточнения параметров элементарных ячеек индивидуальных фаз в сложнооксидных системах $\text{La} - \text{Sr} - \text{Mn} - \text{M} - \text{O}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ni}$).

3.1. Структура и область устойчивости Ti-содержащих манганитов.

Оксиды $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ В узкой области составов ($0.0 \leq x \leq 0.15$) установлено существование индивидуальной перовскитоподобной фазы $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, обладающей, как и базовый оксид $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$, орторомбической структурой (пр. гр. *Pnma*). В области гомогенности определены структурные параметры $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ в зависимости от содержания Ti (см. Таблицу 1).

Таблица 1.

Структурные параметры оксидной фазы $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ переменного состава.

<i>y</i>	0.025	0.05	0.075	0.10	0.15
$a_{\text{Orb}}, \text{\AA}$	5.5302(6)	5.5295(4)	5.5193(7)	5.5250(8)	5.5268(8)
$b_{\text{Orb}}, \text{\AA}$	7.7926(9)	7.7915(7)	7.8010(1)	7.7770(1)	7.7791(1)
$c_{\text{Orb}}, \text{\AA}$	5.4997(5)	5.5043(5)	5.5024(9)	5.4790(8)	5.4790(7)
$V, \text{\AA}^3$	237.01(4)	237.14(4)	236.91(7)	234.42(4)	235.56(6)
<i>La</i> : <i>x</i>	0.5174(4)	0.5191(3)	0.5243(4)	0.5150(8)	0.5141(9)
<i>z</i>	0.0093(7)	0.0064(6)	0.005(1)	0.013(1)	0.014(1)
<i>Ol</i> : <i>x</i>	-0.025(4)	-0.018(4)	-0.015(4)	-0.005(7)	0.003(8)
<i>z</i>	0.074(7)	0.086(5)	0.086(7)	0.020(2)	0.010(2)
<i>O2</i> : <i>x</i>	0.282(5)	0.291(3)	0.277(7)	0.288(8)	0.291(8)
<i>y</i>	-0.022(2)	-0.022(2)	-0.023(2)	-0.004(8)	0.012(9)
<i>z</i>	0.225(7)	0.236(6)	0.213(6)	0.182(5)	0.210(8)

При большем содержании титана $x > 0.15$ наряду с граничной фазой примерного состава $\text{LaMn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{3\pm\delta}$ образцы содержали следы примесной фазы $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, индиферированной нами в рамках пр. гр. *P2₁/m* ($a = 7.81$, $b = 5.54$, $c = 13.01 \text{\AA}$, $\beta = 98^\circ 37'$).

Оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3\pm\delta}$

Внутри области составов $0.05 \leq x \leq 0.4$ и $0.05 \leq y \leq 0.15$ установлено наличие индивидуальной фазы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3\pm\delta}$. Фаза с низким содержанием

титана ($y=0.05$) в интервале составов по Sr $0 \leq x \leq 0.1$, обладает орторомбической перовскитоподобной структурой $O - \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ (пр. гр. ***Pnma***) аналогично базовому манганиту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. По мере возрастания содержания стронция $0.2 \leq x \leq 0.3$ искажения структуры становится ромбическими $R - \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ (пр.гр. $R\bar{3}c$). При $x=0.4$ появляются рефлексы примесной фазы, которую можно отнести к гексагональной структуре $2H\text{-SrMnO}_3$. По мере возрастания содержания Ti соотношение O – и R – фаз изменяется. Параметры элементарных ячеек оксида $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Параметры элементарных ячеек оксидной фазы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3\pm\delta}$.

x	y	Тип структ. (пр.гр)	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
0.05	0.05	$O (Pnma)$	5.5303(4)	7.7749(6)	5.4916(5)	236.12(3)
0.1	0.05	$O (Pnma)$	5.5367(4)	7.7795(5)	5.4961(5)	236.73(3)
0.1	0.1	$O (Pnma)$	5.5375(4)	7.7806(6)	5.4954(5)	236.77(4)
0.3	0.025	$R (R\bar{3}c)$	5.5096(4)	5.5096(4)	13.363(1)	351.29(4)
0.3	0.05	$R (R\bar{3}c)$	5.5115(4)	5.5115(4)	13.360(1)	351.48(5)
0.3	0.075	$R (R\bar{3}c)$	5.5142(5)	5.5142(5)	13.362(1)	351.85(6)
0.3	0.1	$R (R\bar{3}c)$	5.5158(4)	5.5158(4)	13.360(1)	352.03(5)

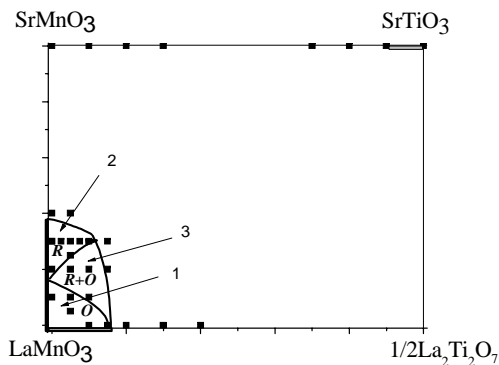


Рис.1. Фрагмент изобарно-изотермической ($P_{O_2} = 0.21$ атм, $T=1373\text{K}$) проекции фазовой диаграммы $\text{La} - \text{Sr} - \text{Mn} - \text{Ti} - \text{O}$ на прямоугольник составов $\text{LaMnO}_{3+\delta} - \text{SrMnO}_3 - \text{SrTiO}_{3-\delta} - \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Здесь и далее точками обозначены составы исследованных образцов.

На основе выполненных исследований построено изобарно-изотермическое сечение ($T = 1373\text{K}$ и $P_{O_2} = 0.21$ атм) диаграммы состояния $\text{La} - \text{Sr} - \text{Mn} - \text{Ti} - \text{O}$ системы на квадрат составов $\text{LaMnO}_{3+\delta} - \text{SrMnO}_3 - \text{SrTiO}_3 - \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, (см. рис.1), на котором в области $0 \leq x \leq 0.4$ и $0 \leq y \leq 0.15$ выделено три фазовых поля: I – орторомбическая O – фаза с малым содержанием стронция ($0 \leq x \leq 0.15$) и II – ромбоэдрическая R – фаза с содержанием стронция ($0.16 \leq x \leq 0.35$).

Показано, что область гомогенности O – фазы с ростом содержания титана уменьшается, а область гомогенности R – фазы несколько расширяется. Между областями I и II располагается двухфазная область (III) существования обеих O – и R – фаз.

3.2. Структура и стабильность Fe-содержащих оксидных фаз.

Оксиды $\text{LaMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$. Исследования влияния легирования манганита лантана железом на структурные свойства LaMnO_3 показали, что оксидную фазу $\text{LaMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ переменного состава ($0 \leq y \leq 1.0$) O -орторомбической структуры (пр. гр. ***Pnma***) можно рассматривать как непрерывный ряд твёрдых растворов в системе $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ – $\text{LaFeO}_{3\pm\delta}$. Определены параметры элементарных ячеек фазы $\text{LaMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ в зависимости от содержания железа (см. таблицу 3).

Таблица 3.

Параметры элементарных ячеек оксидной фазы

$\text{LaMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (пр. группа ***Pnma***).

y	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	R_{Br}	R_f
0.0	5.5253(9)	7.7780(2)	5.4820(9)	235.60(2)	0.9	0.9
0.1	5.5041(5)	7.7909(1)	5.5310(4)	237.18(4)	0.9	1.2
0.2	5.5059(7)	7.7945(9)	5.5290(7)	237.28(5)	1.5	1.0
0.4	5.5282(6)	7.7814(9)	5.4934(8)	236.31(6)	1.5	1.2
0.5	5.534(4)	7.7989(9)	5.5100(6)	237.81(4)	1.0	1.2
0.8	5.5466(5)	7.8460(1)	5.5449(7)	241.32(5)	0.9	1.0
0.9	5.5468(4)	7.8490(1)	5.5445(6)	241.39(5)	1.3	1.6
1.0	5.5537(2)	7.8540(8)	5.5545(4)	242.28(3)	1.2	1.6

Образование непрерывного ряда твёрдых растворов $\text{LaMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ следовало ожидать, поскольку его компоненты $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ и $\text{LaFeO}_{3\pm\delta}$ кристаллохимически подобны. Обе фазы обладают O -орторомбической структурой ($c < b/\sqrt{2} < a$). Отклонение концентрационных зависимостей параметров ячеек от линейного правила Вегарда, по-видимому, объясняется сложными спин-поляризационными взаимодействиями между ионами Mn^{3+} и Fe^{3+} , находящихся в соседних кислородных октаэдрах, спиновые состояния которых могут изменяться.

Оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. По мере увеличения содержания стронция в феррите лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$) орторомбические искажения перовскитоподобной структуры (пр. гр. ***Pnma***) уменьшаются, а в интервале $0.6 < x \leq 0.8$ происходит переход в кубическую (***Pm3m***) структуру. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек орторомбической фазы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ представлены на рис. 2.

По мере возрастания содержания стронция ($x > 0.8$) область гомогенности нарушается и выделяется вторая фаза $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ тетрагональной структуры (пр. гр. ***P4mm***). При частичном замещении железа в этой фазе на марганец тетрагональная структура $\text{SrFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ сохраняется в интервале составов

($0.0 \leq y \leq 0.4$). Параметры ячеек оксидов крайних составов представлены в таблице 4.

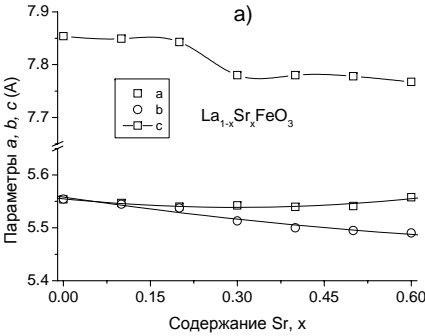


Рис.2. Зависимости параметров элементарной ячейки орторомбической фазы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ от содержания стронция.

Таблица 4.
Параметры элементарных ячеек оксидной фазы $\text{SrMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (пр.гр. $P4mm$).

y	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	R_{Br}	R_f
0.6	3.8677(3)	3.8677(3)	3.8501(4)	57.595(9)	0.7	0.9
1.0	3.8860(1)	3.8860(1)	3.8840(2)	58.650(4)	1.0	1.5

Образцы с большим содержанием марганца $0.4 \leq y < 1.0$ наряду с граничной тетрагональной фазой примерного состава $\text{SrMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ содержали гексагональную фазу $2H\text{-SrMnO}_3$.

Оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ Области гомогенности и природа искажения перовскитоподобной структуры Sr- и Fe-содержащего манганита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ зависит от содержания Sr (x) и Fe (y). При небольшом содержании стронция ($x \leq 0.3$) манганит склонен к орторомбическим искажениям (пр. гр. $Pnma$). Орторомбическая фаза $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ обладает достаточно протяженной областью гомогенности по содержанию Fe, в то время как фаза $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ имеет узкую область.

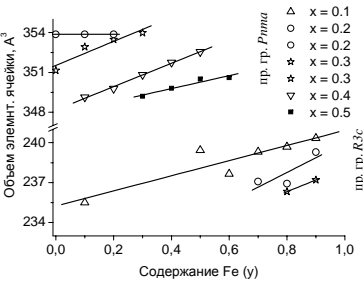
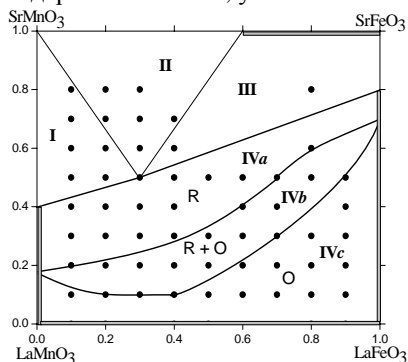


Рис.3. Зависимости объема элементарных ячеек гомогенных фаз $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ при разном содержании Sr (x) в зависимости от содержания Fe (y)

На рис.3 представлены зависимости объемов элементарных ячеек исследуемых оксидных фаз в зависимости от содержания Sr и Fe. При возрастании содержания Sr ($x \geq 0.3$) проявляются ромбоэдрические искажения (пр. гр. $R\bar{3}c$), причем для оксидов состава $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$ и $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$, по мере изменения содержания железа, характерны оба типа (O и R) искажения. При $x \geq 0.3$ области гомогенности ромбоэдрических фаз $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$, при изменении содержания железа, уменьшаются.

Рис.4. Изобарно-изотермическая ($T = 1373K$, $P_{O_2} = 0.21$ атм) проекция фазовой диаграммы La – Sr – Mn – Fe – O на прямоугольник составов $LaMnO_{3\pm\delta}$ – $SrMnO_{3\pm\delta}$ – $SrFeO_{3\pm\delta}$ – $LaFeO_{3\pm\delta}$



На основе проведенных исследований фазовых равновесий и структур индивидуальных оксидов построено изобарно-изотермическое сечение ($T = 1373K$ и $P_{O_2} = 0.21$ атм) диаграммы La – Sr – Mn – Fe – O на прямоугольник состава $LaMnO_{3\pm\delta}$ – $SrMnO_{3\pm\delta}$ – $SrFeO_{3\pm\delta}$ – $LaFeO_{3\pm\delta}$, которое представлено на рис.4. Диаграмма разбита на шесть фазовых полей: двухфазное поле I $R - La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta} + 2H-SrMnO_{3\pm\delta}$; трехфазное поле II $2H-SrMnO_{3\pm\delta} + R - La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta} + SrMn_{0.4}Fe_{0.6}O_{3\pm\delta}$; двухфазное поле III $T - SrMn_{1-x}Fe_xO_{3\pm\delta} + R - La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$; однофазная область IVa $R - La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$; двухфазное поле IVa $R - La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta} + O - La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$; однофазная область IVc $O - La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$.

3.3. Структура и стабильность Ni-содержащих манганитов лантана.

Система La – Mn – Ni – O. Изучены фазовые равновесия и кристаллическая структура индивидуальных сложнооксидных фаз в этой системе на воздухе при температуре 1373K.

Результаты представлены в виде изобарно-изотермической проекции диаграммы состояния на треугольник составов La_2O_3 – Mn_2O_3 – NiO (см. рис.5). Фазовые составы полей треугольника приведены в таблице 5.

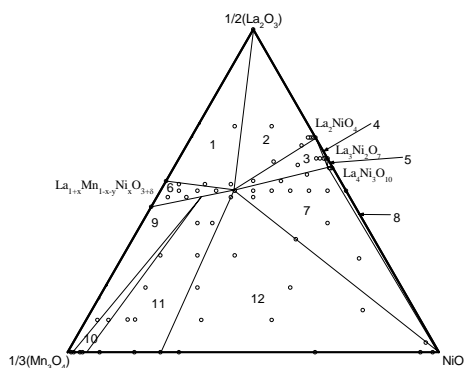


Рис.5. Изобарно-изотермический разрез (T=1373K, P_{O₂}=0.21 атм) диаграммы состояния системы La – Mn – Ni – O на треугольник составов La₂O₃ – Mn₃O₄ – NiO.

Таблица 5.
Составы сосуществующих фаз в системе La₂O₃-Mn₃O₄-NiO при 1373K на воздухе.

Фазового поля	Число фаз	Фазовый состав
1	2	La _{1+x} Mn _{1-x-y} Ni _y O _{3±δ} (0≤x≤0.05; 0≤y≤0.4) + La ₂ O ₃
2	3	LaMn _{0.6} Ni _{0.4} O ₃ +La ₂ NiO ₄ + La ₂ O ₃
3	3	LaMn _{0.6} Ni _{0.4} O ₃ + La ₂ NiO ₄ + La ₄ Ni _{2.95} Mn _{0.05} O ₁₀
4	3	La ₄ Ni _{2.95} Mn _{0.05} O ₁₀ + La ₂ NiO ₄ + La ₃ Ni ₂ O ₇
5	2	La ₃ Ni ₂ O ₇ + La ₄ Ni _{3-y} Mn _y O ₁₀ (0≤y≤0.05)
6	1	La _{1+x} Mn _{1-x-y} Ni _y O _{3±δ} (-0.04≤x≤0.05; 0≤y≤0.4)
7	3	LaMn _{0.6} Ni _{0.4} O ₃ + La ₄ Ni _{2.95} Mn _{0.05} O ₁₀ + NiO
8	2	La ₄ Ni _{3-y} Mn _y O ₁₀ (0≤y≤0.05) + NiO
9	2	La _{1+x} Mn _{1-x-y} Ni _y O _{3±δ} (-0.04≤x≤-0.03, 0≤y≤0.18) + Mn _{3-a} Ni _a O ₄ (0≤a≤0.015)**
10	3	Фиксированный состав La _{1+x} Mn _{1-x-y} Ni _y O _{3±δ} *** + Mn _{2.955} Ni _{0.045} O ₄ ** + Mn _{2.89} Ni _{0.11} O ₄ *
11	2	La _{1+x} Mn _{1-x-y} Ni _y O _{3±δ} (-0.03≤x≤0, 0.18≤y≤0.4) + Mn _{3-a} Ni _a O ₄ (0.11≤a≤0.25)**
12	3	LaMn _{0.6} Ni _{0.4} O ₃ + Mn _{2.75} Ni _{0.25} O ₄ + NiO

* – твердый раствор на основе шпинели Mn₃O₄

** – твердый раствор на основе гаусманита Mn₃O₄

*** – приблизительный состав La_{0.97}Mn_{0.85}Ni_{0.18}O_{3±δ}

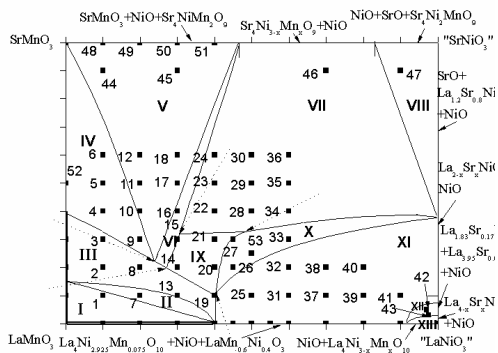
Базовый (недопированный) манганит лантана La_{1±x}Mn_{1±y}O_{3±δ} орторомбической структуры (пр. гр. *Pnma*) обладает некоторой областью гомогенности по металлическим компонентам и кислороду. По мере увеличения содержания никеля в фазе манганита La_{1+x}Mn_{1-x-y}Ni_yO_{3±δ} нестехиометрия по ланта-

ну и 3d-переходным металлам уменьшается от $-0.04 \leq x \leq 0.05$ (при $y=0$) до 0 (при $y=0.4$) и область гомогенности сужается до предельного состава ($x=0$) $\text{LaMn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$. Этот манганит находится в равновесии одновременно с твердыми растворами на основе Mn_3O_4 со структурами гаусманита и шпинели.

Со стороны никелатов лантана внедрение марганца очень незначительное. В частности, в фазах La_2NiO_4 (пр. гр. **14/mmm**) и $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (пр. гр. **Cmcm**) замещение Ni на Mn с точностью до 0.025 атомных долей не обнаружено. Небольшое замещение ($y \leq 0.05$) было зафиксировано лишь в фазе $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10}$ (пр. гр. **Cmca**).

Система La – Sr – Mn – Ni – O. Результаты исследования фазовых соотношений в данной системе представлены в виде изобарно-изотермической проекции на квадрат составов $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ – $\text{SrMnO}_{3\pm\delta}$ – “ SrNiO_3 ” – “ LaNiO_3 ” (см. рис.6). Фазовые составы полей квадрата приведены в таблице 6.

Рис.6. Изобарно-изотермическая (1373K, $P_{\text{O}_2}=0.21$ атм) проекция диаграммы состояния La – Sr – Mn – Ni – O на квадрат составов $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ – $\text{SrMnO}_{3\pm\delta}$ – “ SrNiO_3 ” – “ LaNiO_3 ”



Однофазные поля I и III отвечают орторомбической (пр. гр. **Pnma**) и ромбоэдрической (пр. гр. $\bar{R}3c$) фазам $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, соответственно. Параметры их элементарных ячеек представлены в таблице 7.

Таблица 6.

Фазовый состав полей системы $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ – $\text{SrMnO}_{3\pm\delta}$ – “ SrNiO_3 ” – “ LaNiO_3 ” при 1373K на воздухе.

Поле	Фазовый состав поля
I	$O - \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$
II	$O - \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3 + R - \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$
III	$R - \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$
IV	$\text{SrMnO}_3 + R - \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3^*$
V	$\text{NiO} + \text{SrMnO}_3 + R - \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3^{**} + \text{Sr}_4\text{NiMn}_2\text{O}_9$
VI	$\text{Sr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_9^{**} + \text{NiO} + R - \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3^{**}$
VII	$\text{NiO} + \text{Sr}_4\text{Ni}_{2.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_9 + \text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NiO}_4$
VIII	$\text{Sr}_4\text{Ni}_{2.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_9 + \text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4^{**} + \text{NiO} + \text{SrO}$

Поле	Фазовый состав поля
IX	$\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10}^* + \text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4^*$
X	$\text{NiO} + \text{R} - \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3^{**} + \text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4^{**}$
XI	$\text{NiO} + \text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10}^{**} + \text{LaMn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3 + \text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{NiO}_4$
XII	$\text{NiO} + \text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10}^{**} + \text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Ni}_{0.975}\text{Mn}_{0.025}\text{O}_4$
XIII	$\text{NiO} + \text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_4^{**}$

* - твердый раствор

** - фиксированный состав твердого раствора

Таблица 7.

Параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$.

x	y	тип стр.	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	R _{Br}	R _f
0.1	0.1	O	5.5315(8)	7.772(1)	5.4900(8)	236.03(6)	0.8	0.9
0.2	0.1	R	5.5116(4)	5.5116(4)	13.331(1)	350.70(5)	0.6	0.5
0.2	0.2	R	5.4920(2)	5.4920(2)	13.316(5)	347.90(2)	1.5	1.0
0.3	0.1	R	5.4974(7)	5.4974(7)	13.332(2)	348.92(8)	1.1	0.9

В четвертой главе представлены результаты измерений электрических и механотермических свойств легированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (M = Ti, Fe и Ni).

4.1. Электрические свойства и дефектная структура Ti-содержащих манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ($x = 0.0, y=0.1; x=1.0, y = 0.9$).

Недопированный манганит лантана LaMnO_3 . Значения электропроводности оксидов сильно зависят от наличия (отсутствия) тех или иных неконтролируемых примесей. Как правило, неучтенные примеси вносятся с исходными реагентами на стадии синтеза образцов и могут служить источником систематической ошибки при определении значений электропроводности. Поэтому, несмотря на то, что в литературе имеется информация об электропроводности недопированного манганита лантана LaMnO_3 , нами, тем не менее, был синтезирован LaMnO_3 , и была измерена его удельная электропроводность в зависимости от T и P_{O_2} . Из сопоставления с литературными данными [1, 2] (см. рис.7) видно, что полученные результаты подтверждают полупроводниковый характер проводимости LaMnO_3 , а также характерный ход изотермических зависимостей $\lg(\sigma)_T - \lg \text{P}_{\text{O}_2}$ и, в целом, согласуются с известными данными. Наиболее хорошее согласие по абсолютной величине электропроводности наблюдается с данными работы Куо с соавторами [1].

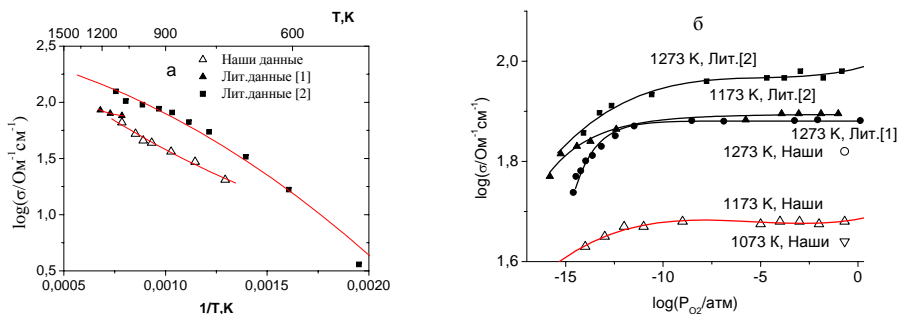


Рис.7. Изобарические (а) и изотермические (б) зависимости электропроводности недопированного манганита лантана LaMnO_3 .

Некоторые расхождения в значениях электропроводности с работой Мизусаки с соавторами [2] связаны, по-видимому, с различием химической чистоты используемых реактивов и другими систематическими ошибками методического характера. Однако эти различия носят непринципиальный характер и не превышают 15 – 20% от измеряемой величины σ .

Ti-содержащий манганит $\text{LaMn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$. Изобарические ($P_{\text{O}_2}=0.21$ атм) и изотермические зависимости удельной электропроводности представлены на рисунке 8.

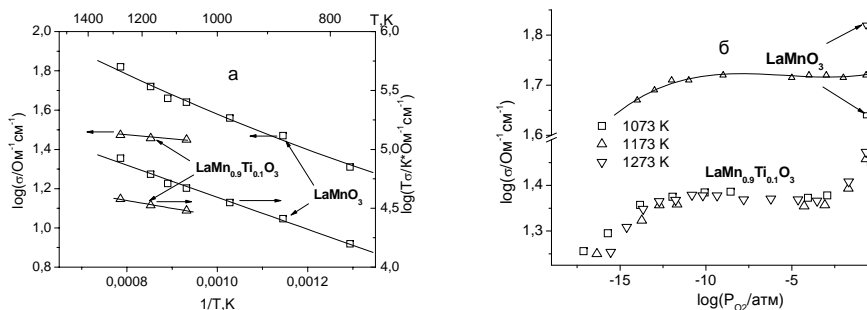


Рис.8. Изобарические (а) и изотермические (б) зависимости электропроводности недопированного LaMnO_3 и допированного титаном $\text{LaMn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ манганитов лантана.

Общий ход полученных кривых $\lg(\sigma)_T - \lg(P_{O_2})$ для $LaMn_{0.9}Ti_{0.1}O_3$ несколько видоизменяется по сравнению с базовым оксидом $LaMnO_3$. Электропроводность понижается, при этом существенно уменьшается и энергия активации с 0.27(1) эВ у $LaMnO_3$ до 0.13(1) эВ у $LaMn_{0.9}Ti_{0.1}O_3$. В областях высокого и низкого давления кислорода наблюдается положительный наклон кривых $\lg(\sigma)_T - \lg(P_{O_2})$, область независимости электропроводности от давления (плато) немного сужается от $-12 \leq \lg(P_{O_2}) \leq 0$ для $LaMnO_3$ и $-13 \leq \lg(P_{O_2}) \leq -3$ у $LaMn_{0.9}Ti_{0.1}O_3$.

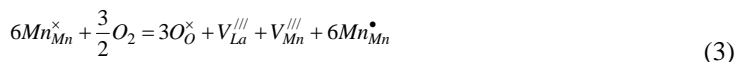
Наблюдаемые зависимости электрических свойств легированного титаном манганита $LaMn_{0.9}Ti_{0.1}O_{3\pm\delta}$ были объяснены процессами взаимодействия дефектов. Понижение суммарной электропроводности допированного титаном манганита лантана связано с тем, что, наряду с диспропорционированием марганца



происходит дополнительно процесс перераспределения заряда между 3d металлами. Примесный ион титана становится ловушкой подвижных дырок



Положительный наклон зависимостей $\lg(\sigma)_T - \lg(P_{O_2})$ в области высоких и низких давлений кислорода объяснен нарушением стехиометрии оксида, процессы 3 и 4:



соответственно.

Мн-содержащий титанат стронция $SrTi_{0.9}Mn_{0.1}O_3$. Со стороны титаната стронция $SrTiO_3$ растворимость марганца мала (см.рис.1), предельный состав однофазного оксида содержал лишь 10 ат.% $SrTi_{0.9}Mn_{0.1}O_3$. На рис.9 представлены изотермы электропроводности Мн-содержащего титаната стронция $SrTi_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ и для сравнения, данные Бургермистера с соавторами [3] для базового титаната стронция $SrTiO_3$. Небольшое введение марганца (10 ат.%) существенно (на 2-3 порядка) увеличивает значения σ в области высоких давлений кислорода (на воздухе), причем с повышением температуры электропроводность $SrTi_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ падает, что свидетельствует о металлическом характере проводимости. Базовый титанат во всем интервале давлений проявляет полупроводниковые свойства. С понижением давления наблюдается резкое падение электропроводности $SrTi_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ до минимальных значений. В области очень низких давлений Мн-содержащий титанат ведет себя как обычный оксидный полупроводник n-типа.

Наблюдаемые зависимости были объяснены процессами взаимодействия равновесных точечных дефектов. Марганец на месте титана является ловушкой электронов Mn_{Ti}^{\cdot} , поэтому общее условие электронейтральности оксида $SrTi_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ может быть записано в виде

$$[Mn_{Ti}^{\cdot}] + [Ti_{Ti}^{\cdot}] = [Ti_{Ti}^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (5)$$

В зависимости от давления кислорода можно выделить три области, в которых это общее условие электронейтральности можно свести к более простым.

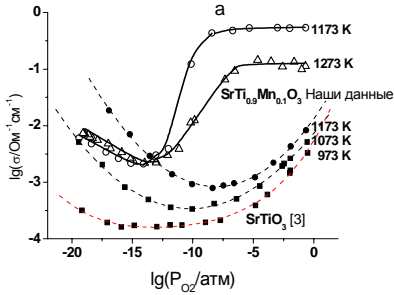


Рис.9. Изотермические зависимости удельной электропроводности $SrTiO_3$ [3] и Mn-содержащего $SrTi_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ (наши данные).

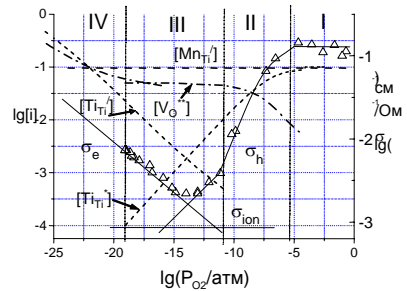


Рис.10. Изотермические (1273K) зависимости концентраций носителей зарядов ($lg[i]$) и электропроводности ($lg(\sigma/\Omega^{-1}cm^{-1})$) $SrTi_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ (точки - эксперимент, линии - расчет)

Область I $[Mn_{Ti}^{\cdot}] = [Ti_{Ti}^{\bullet}]$, область высокого давления - доминирующими дефектами являются локализованные электроны на марганце $[Mn_{Ti}^{\cdot}]$ и дырки $[Ti_{Ti}^{\bullet}]$ на титане. Реакцию их образования и закон действия масс можно записать следующим образом

$$Ti_{Ti}^{\times} + Mn_{Ti}^{\times} = Mn_{Ti}^{\cdot} + Ti_{Ti}^{\bullet} \quad K_6 = \frac{[Mn_{Ti}^{\cdot}][Ti_{Ti}^{\bullet}]}{[Ti_{Ti}^{\times}][Mn_{Ti}^{\times}]} \quad (6)$$

Область II $[Mn_{Ti}^{\cdot}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [Ti_{Ti}^{\bullet}]$. По мере понижения давления в кристалле появляются вакансии кислорода. Компенсация положительного заряда вакансий сначала идет за счет уменьшения дырок по реакции (7)

$$2Ti_{Ti}^{\bullet} + O_O^{\times} = 2Ti_{Ti}^{\times} + V_O^{\bullet\bullet} + 0.5O_2 \quad K_7 = \frac{[Ti_{Ti}^{\times}]^2[V_O^{\bullet\bullet}] \cdot P_{O_2}^{0.5}}{[Ti_{Ti}^{\bullet}]^2[O_O^{\times}]} \quad (7).$$

Область III $[Mn_{Ti}^{\cdot}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$. При дальнейшем понижении давления дырки Ti_{Ti}^{\bullet} расходятся полностью и кислородная нестехиометрия Мп-содержащего титаната компенсируется примесными дефектами. Эта область может быть достаточно продолжительной.

Область IV $[Ti_{Ti}^{\cdot}] + [Mn_{Ti}^{\cdot}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$. При очень низком давлении концентрация вакансий продолжает расти, и в электронной структуре $SrTi_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ появляются электроны Ti_{Ti}^{\cdot} .

$$2Ti_{Ti}^{\times} + O_O^{\times} = 2Ti_{Ti}^{\cdot} + V_O^{\bullet\bullet} + 0.5O_2 \quad K_8 = \frac{[Ti_{Ti}^{\cdot}]^2 [V_O^{\bullet\bullet}] \cdot P_{O_2}^{0.5}}{[Ti_{Ti}^{\times}]^2 [O_O^{\times}]} \quad (8)$$

По-видимому, сильно восстановительная область IV ($P_{O_2} \leq 10^{-20}$) в нашем эксперименте не достигается.

Полученные изотермические зависимости $\lg(\sigma)_T - \lg(P_{O_2})$ для $SrTi_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ были интерпретированы количественными расчетами зависимостей $\lg[i]_T - \lg(P_{O_2})$, где $[i]$ – концентрация носителя зарядов $[Mn_{Ti}^{\cdot}]$, $[Ti_{Ti}^{\bullet}]$, $[V_O^{\bullet\bullet}]$ и $[Ti_{Ti}^{\cdot}]$. Если принять, что $[Mn_{Ti}^{\times}] = 0.1 - [Mn_{Ti}^{\cdot}]$, $[Ti_{Ti}^{\times}] = 1 - [Ti_{Ti}^{\bullet}]$ и $([O_O^{\times}] = 3 - [V_O^{\bullet\bullet}] \approx 3)$, то концентрации заряженных дефектов в областях I, II и III связаны следующей системой нелинейных уравнений

$$\left. \begin{aligned} [Mn_{Ti}^{\cdot}] &= 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [Ti_{Ti}^{\bullet}] \\ K_6 &= \frac{[Ti_{Ti}^{\bullet}][Mn_{Ti}^{\cdot}]}{(1 - [Ti_{Ti}^{\bullet}])(0.1 - [Mn_{Ti}^{\cdot}])} \\ K_7 &= \frac{(1 - [Ti_{Ti}^{\bullet}])^2 [V_O^{\bullet\bullet}] \cdot P_{O_2}^{0.5}}{[Ti_{Ti}^{\bullet}]^2 \cdot 3} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Решение этой системы уравнений позволяет найти функциональные зависимости между парциальным давлением кислорода и концентрацией дефектов

$$P_{O_2} = \frac{3600 \cdot [Ti_{Ti}^{\bullet}]^4 (K_7)^2 (K_6 + [Ti_{Ti}^{\bullet}])^2}{(10 \cdot [Ti_{Ti}^{\bullet}]^2 + 10 \cdot [Ti_{Ti}^{\bullet}] \cdot K_6 - K_6)^2} = f_1([Ti_{Ti}^{\bullet}], K_6, K_7) \quad (10)$$

Концентрации $[Ti_{Ti}^{\bullet}]$ и $[V_O^{\bullet\bullet}]$ связаны друг с другом соотношением

$[Ti_{Ti}^{\bullet}] = 0.1 \sqrt{100[V_O^{\bullet\bullet}]^2 + 100K_6[V_O^{\bullet\bullet}] + 25(K_6)^2 + 10K_6} - 0.50$, поэтому выражение (10) нетрудно преобразовать в зависимость

$$P_{O_2} = f_2([V_O^{\bullet\bullet}], K_6, K_7) \quad (11)$$

Константы равновесия, входящие в уравнения (10) и (11), рассчитывали из следующих положений. В области аппроксимации условия электронейтральности III ($[Mn'_{Ti}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$) на изотермических кривых электропроводности $SrTi_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ наблюдаются минимумы, отвечающие значениям $\lg(P_{O_2}) - 14.9$ и -14.2 при 1173 и 1273 К, соответственно. Следует ожидать, что вблизи этих значений P_{O_2} концентрации подвижных зарядов $[Ti'_{Ti}]$ и $[Ti^{\bullet}_{Ti}]$ должны сближаться. Отсюда численным методом была сделана оценка значений констант равновесия реакции 6 и 7, которые представлены в таблице 8.

Таблица 8.

Значения констант равновесия реакций образования дефектов процессов (6) и (7) и значения ионной и электронно-дырочных составляющих суммарной электропроводности $\lg(\sigma/Ohm^{-1}cm^{-1})$ $SrTi_{0.9}Mn_{0.1}O_3$.

T, K	K ₆	K ₇	$\lg(P_{O_2})$	$\lg(\sigma_{sum})$	$\lg(\sigma_{el})$	$\lg(\sigma_{ion})$
1173	1.0	$1 \cdot 10^{-4}$	-14.9	-2.657	-2.901	-3.025
1273	1.1	$5 \cdot 10^{-4}$	-14.2	-2.660	-2.891	-3.050

Вычисленные концентрации носителей заряда, в зависимости от P_{O_2} и экспериментальные значения суммарной ($\sigma = \sigma_h + \sigma_e + \sigma_{ion}$) и парциальных (σ_h , σ_e и σ_{ion}) электропроводностей для одной температуры (1273 К) представлены на рис.9. Таким образом, предложенная модель взаимодействия заряженных дефектов в Mn-содержащем титанате стронция $SrTi_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ удовлетворительно объясняет его электропроводность.

Fe(Ni)- содержащий манганит $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-y}(Fe,Ni)_yO_{3\pm\delta}$. Изобарические ($P_{O_2} = 0.21$ атм) и изотермические зависимости удельной электропроводности $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-y}(Fe,Ni)_yO_{3\pm\delta}$ ($y = 0.0, 0.1, 0.2$ и 0.3) представлены на рисунке 10. Данные для базового оксида $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ хорошо согласуются с литературными [4] (заштрихованные точки).

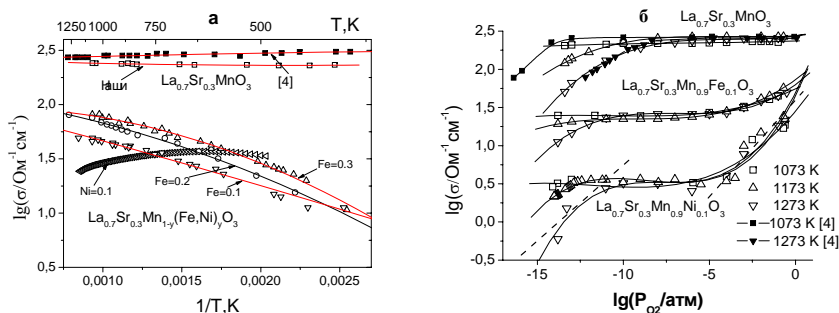
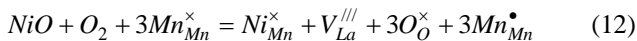


Рис.11. Изобарические (а) и изотермические (б) зависимости электропроводности манганитов лантана-стронция $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-y}(Fe,Ni)_yO_{3\pm\delta}$.

Первые порции железа или никеля ($y = 0.1$) существенно понижают электропроводность базового манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. По мере дальнейшего возрастания содержания железа электропроводность немного возрастает, однако остается ниже нелегированного оксида. Атомы железа и, в большей степени, никеля, внедренные в подрешетку марганца, менее склонны к диспропорционированию, чем марганец (см. реакцию 1) и тормозят движение зарядов по кристаллу.

Для изотермических зависимостей $\lg(\sigma)_T - \lg(P_{\text{O}_2})$ характерны горизонтальные плато, которые для замещенных манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}(\text{Fe}, \text{Ni})_y\text{O}_{3\pm\delta}$, особенно для Ni-замещенного, меньше, чем для базового манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$. Независимость электропроводности от парциального давления кислорода связано с доминирующей ролью процесса генерации локализованных электронов и дырок за счет реакции диспропорционирования марганца (1). Положительный наклон зависимостей $\lg(\sigma)_T - \lg(P_{\text{O}_2})$, в области высоких и низких давлений связан с нестехиометрией оксидов по кислороду. В области высоких давлений, особенно характерной для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, этот факт может быть объяснен, по-видимому, появлением в структуре манганита избыточного кислорода за счет растворения оксида никеля и появления в манганите вакансии лантана

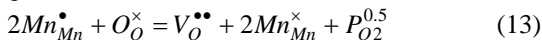


Из закона действия масс $K_{12} = \frac{[\text{O}_\text{O}^{\times}]^3 [\text{V}_{\text{La}}^{\text{///}}] [\text{Ni}_{\text{Mn}}^{\times}] \cdot [\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\bullet}]^3}{P_{\text{O}_2} [\text{NiO}]}$ и условия

электронейтральности $3[\text{V}_{\text{La}}^{\text{///}}] = [\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\bullet}]$ можно показать, что логарифм концентрации наиболее подвижного носителя $\lg([\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\bullet}])$, а, следовательно, и электропроводность связаны соотношением

$$\lg \sigma = \lg[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\bullet}] = \lg K_{12}^* + \frac{1}{4} \lg(P_{\text{O}_2}) \quad (13)$$

В области низких давлений кислорода электропроводность падает за счет образования кислородных вакансий. Доминирующую роль начинает играть реакция



Концентрация локализованных дырок в данном случае связана с давлением кислорода законом действия масс

$$[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\bullet}] = K_{13}^{-2} 3^{-2} [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]^{0.5} [\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}] \cdot P_{\text{O}_2}^{0.25} \quad (14).$$

В этой области давлений условие электронейтральности аппроксимируется к виду $[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\bullet}] = 2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$. С учетом реакции диспропорционирования марганца (1) для электропроводности, обусловленной движением дырок, как наиболее подвижных носителей заряда в манганитах, можно получить выражение

$$\sigma \propto [Mn_{Mn}^{\bullet}] = K^{(-4/3)} \left(\frac{K^{//}}{2} \right)^{2/3} [Mn_{Mn}^{\times}]^{2/3} P_{O_2}^{1/6} \text{ или}$$

$$\lg(\sigma)_T = A + \frac{1}{6} \lg(P_{O_2}) \quad (15)$$

На рис.10 (б) пунктирными линиями представлены касательные с тангенсом углов наклона $\text{tg}\alpha=1/6$ и $\text{tg}\alpha=1/4$.

4.2. Механотермические свойства допированных манганитов лантана. Ввиду применения исследуемых объектов в качестве электродов и мембран высокотемпературных электрохимических устройств очень важную роль играют их механотермические свойства и совместимость с материалами электролитов. В таблице 9 представлены результаты измерений изобарических ($P_{O_2}=0.21$ атм) значений коэффициента термического расширения (КТР) ряда образцов.

Таблица 9.

Коэффициенты термического расширения образцов.

состав	$\Delta T, K$	$КТР \cdot 10^6, K^{-1}$	$\Delta T, K$	$КТР \cdot 10^6, K^{-1}$
$La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Ti_{0.05}O_3$	200-700	9.7(3)	700-1200	12.4(1)
$LaMnO_3$	200-450	3.5(1)	450-1200	13.5(5)
$LaMn_{0.9}Ni_{0.1}O_3$	200-700	6.1(1)	700-1200	12.2(5)
$LaMn_{0.8}Ni_{0.2}O_3$	200-700	6.9(7)	700-1200	12.7(2)
$LaMn_{0.7}Ni_{0.3}O_3$	200-700	5.3(3)	700-1200	12.8(1)
$LaMn_{0.6}Ni_{0.4}O_3$	200-700	4.7(6)	700-1200	12.5(2)
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$			200-1200	12.3(1)
$La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$			200-1200	11.2(2)
$La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_3$			200-1200	11.9(1)
$La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.7}Fe_{0.3}O_3$			200-1200	14.2(2)

На рисунке 12 приведено сравнение КТР исследуемых оксидов с КТР материалов, наиболее часто используемых в качестве электролитов.

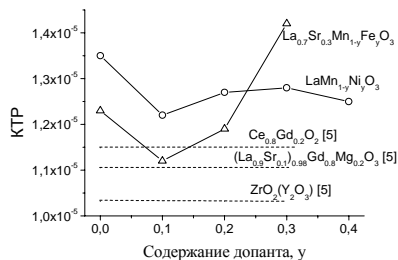


Рис.12. Зависимость КТР манганитов лантана от количества допанта и материалов электролитов [5].

Как видно из рис.12, наиболее подходящим для применения в качестве катодного материала с электролитом из допированного галлата лантана или диоксида церия является образец состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$.

Выводы

1. В системе $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ - SrMnO_3 - SrTiO_3 - $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при 1373K на воздухе установлено образование ряда твердых растворов $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ с орторомбической структурой ($0.05 \leq y \leq 0.15$) и впервые определена область устойчивости перовскитоподобных манганитов лантана-стронция, допированных титаном $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, при низком содержании титана и стронция ($0.0 \leq x \leq 0.1$, $0.0 \leq y \leq 0.1$), обладающих орторомбической структурой (пр. гр. *Pnma*). При увеличении содержания стронция искажения структуры становятся ромбоэдрическими (пр. гр. $R\bar{3}c$).
2. В четверной системе $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ - SrMnO_3 - $\text{SrFeO}_{3\pm\delta}$ - $\text{LaFeO}_{3\pm\delta}$ при 1373K на воздухе установлено образование непрерывного ряда твердых растворов $\text{LaMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ с орторомбической структурой (пр. гр. *Pnma*) и впервые ряда твердых растворов $\text{SrMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ с тетрагональной структурой (пр.гр. *P4mm*). Установлена область устойчивости перовскитоподобных манганитов лантана-стронция, допированных железом $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$. Показано, что тип структуры твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ определяется величиной замещения по стронцию (x) и железу (y).
3. В квазитройной системе La_2O_3 - Mn_3O_4 -NiO на воздухе при температуре 1373K установлено, что замещение марганца на никель в манганите лантана $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ происходит в более значительной степени, чем никеля на марганец в никелатах лантана: в фазах La_2NiO_4 и $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ замещение никеля на марганец не обнаружено; области гомогенности твердых растворов $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10}$ и $\text{La}_{1+x}\text{Mn}_{1-x-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ составили $0 \leq y \leq 0.05$ и $0 \leq y \leq 0.4$, соответственно. По экспериментальным данным изучения фазовых равновесий предложено изобарно-изотермическое сечение (воздух, 1373K) диаграммы состояния квазитройной системы $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3$ - $\frac{1}{3}\text{Mn}_3\text{O}_4$ -NiO.
4. В четверной системе $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ - $\text{SrMnO}_{3\pm\delta}$ - “ SrNiO_3 ” - “ LaNiO_3 ” при 1373K на воздухе установлено существование твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, границы устойчивости которого определяются границами устойчивости твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ и $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$.
5. По экспериментальным данным изучения фазовых равновесий в четверных системах $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ - $\text{SrMnO}_{3\pm\delta}$ - SrMO_3 - LaMO_3 (M = Ni, Fe) построены сечения изобарно-изотермических разрезов (воздух, 1373K) диаграмм состояния квазичетырехкомпонентных систем La - Sr - Mn - M - O (M = Ni, Fe).

6. В широких диапазонах температур ($800 \leq T, K \leq 1400$) и парциального давления кислорода ($10^{-19} \leq P_{O_2}$, атм ≤ 0.21) измерена суммарная электропроводность базового $LaMnO_3$ и легированных манганитов лантана $LaMn_{0.9}Ti_{0.1}O_3$, $LaMn_{1-y}Ni_yO_3$ ($y=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.4), $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-y}(Fe,Ni)_yO_{3\pm\delta}$ ($y=0.0, 0.1, 0.2$ и 0.3), а также допированного марганцем титаната стронция $SrTi_{0.9}Mn_{0.1}O_3$.
7. Показано, что частичная замена марганца как на ионы донорного Ti_{Mn}^\bullet , так и акцепторного типа (Fe_{Mn}' и Ni_{Mn}') понижает суммарную электропроводность манганитов за счет уменьшения числа наиболее подвижных носителей зарядов (Mn_{Mn}^\bullet). Характер изотермических зависимостей $\lg(\sigma)_T - \lg(P_{O_2})$ исследованных манганитов ($LaMn_{0.9}Ti_{0.1}O_3$, $LaMn_{1-y}Ni_yO_3$, $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-y}(Fe,Ni)_yO_{3\pm\delta}$) и Mn –содержащего титаната стронция $SrTi_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ объяснен природой доминирующих процессов дефектообразования.
8. В интервале 300–1200 К на воздухе измерен коэффициент термического расширения (КТР) серии индивидуальных оксидных фаз различного состава ($LaMn_{1-y}Ni_yO_3$ $y=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$; $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Ti_{0.05}O_3$; $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ $y=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$). Наиболее близкие значения КТР ($11.2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) к используемым в твердооксидных топливных элементах электролитам ($ZrO_2-Y_2O_3$, $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_3$, $(La_{0.9}Sr_{0.1})_{0.98}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$) имеет допированный железом манганит лантана состава $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$.

Цитированная литература:

1. Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. Oxidation-Reduction Behavior of Undoped and Sr-Doped $LaMnO_3$: Defect Structure, Electrical Conductivity, and Thermoelectric Power. // J. Solid State Chem. 1990. V.87 P.55–63.
2. Mizusaki J., Mori N., Takai H., et al. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-x}$. // Solid State Ionics. 2000. V. 129. P.163–177.
3. A. Burgermeister, A. Benisek, W. Sitte. Electrochemical device for the precise adjustment of oxygen partial pressures in a gas stream. // Solid State Ionics. 2004. V.170. P. 99–104.
4. Mizusaki J., Yonemura Y., Kamata H., et al. Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-d}$ // Solid State Ionics. 2000. V.132. P.167–180.
5. Fergus J.W. Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects. // Solid State Ionics. 2004. V. 171. P.1–15.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Петров А.Н., Демина А.Н., Половникова К.П., Демин А.К., Филонова Е.А. Структурные, термические и электрические свойства $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$. // Неорганические материалы. 2006. т.42. №4. С.472-476.
2. Филонова Е.А., Демина А.Н., Клейбаум Е.А., Гаврилова Л.Я., Петров А.Н. Фазовые равновесия в системе $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ – SrMnO_3 – LaFeO_3 – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. // Неорганические материалы. 2006. т.42. №4. С.497-501.
3. Демина А.Н., Черепанов В.А., Петров А.Н., Клокова М.В. Области существования и кристаллическая структура фаз в системе La-Mn-Ni-O . // Неорганические материалы. 2005. т.41. №7. С.1-8.
4. Мурашкина А.А., Демина А.Н. Титанат кальция, легированный хромом и индием. // Неорганические материалы. 2005. т.41. №4. С.475-478.
5. Половникова К.П., Демина А.Н., Демин А.К., Филонова Е.А. Физико-химические свойства манганитов лантана, допированных стронцием и хромом. // Тезисы докладов Первого Российского Научного Форума «Демидовские чтения на Урале». Екатеринбург. 2006.
6. Демина А.Н., Филонова Е.А., Коробицын И.С., Петров А.Н., Демин А.К. Фазовые равновесия и электропроводность фаз, образующихся в системах CaTiO_3 – CaMO_3 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$). Тезисы докладов 5 семинара СО РАН – УРО РАН. Термодинамика и материаловедение. Новосибирск. 2005. С.178-183.
7. Филонова Е.А., Демина А.Н., Клейбаум Е.А., Петров А.Н. Изучение области стабильности перовскитной фазы в системах LaMnO_3 – SrMnO_3 – LaMO_3 – SrMO_3 , ($M = \text{Fe, Ni}$). Тезисы докладов 5 семинара СО РАН – УРО РАН. Термодинамика и материаловедение. Новосибирск. 2005. С.215-221.
8. Demina A.N., Filonova E.A., Polovnikova K.P., Demin A.K. The crystallographic, thermal and electrical properties of iron substituted lanthanum-strontium manganites. Сборник тезисов докладов международной научной конференции «208th ECS meeting ». Лос-Анджелес. 16-21 октября. 2005 г. № 1068.
9. Демина А.Н., Демин А.К., Филонова Е.А., Мурашкина А.А. Влияние добавок титана и никеля на электропроводность манганита лантана. Межвузовский сборник научных трудов V Всероссийской конференции молодых ученых. Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Саратов. Изд-во «Научная книга». 2005. С. 257-259.
10. Пикалова Е.Ю., Соперников В.Е., Демина А.Н. Влияние спекающих добавок переходных металлов Cu, Fe, Co, Mn на физико-химические и

электрические свойства $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Межвузовский сборник научных трудов V Всероссийской конференции молодых ученых. Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Саратов. Изд-во «Научная книга». 2005. С.19-21.

11. Демина А.Н., Филонова Е.А., Клейбаум Е.А., Петров А.Н., Демин А.К. Изучение возможности оптимизации свойств $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ как потенциального электродного материала для топливных элементов. Труды Всероссийской конференции «Менделеевские чтения». Тюмень. ГОУ ВПО ТГУ. 2005. С. 444-448.
12. Demina A., Petrov A., Demin A., Klokova M., Murashkina A. The phase relations in La-Mn-Ni-O ternary system and electrochemical properties of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ solid solutions. Тезисы докладов научной конференции в Англии “Electrochem 2004”. UK. Leicester. 2004. P. 132.
13. Демина А.Н., Клокова М., Федулов М., Мурашкина А.А., Петров А.Н. Фазовые равновесия и электрические свойства индивидуальных фаз в системе La-Mn-Ni-O. Тезисы докладов Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах». Краснодар. 2004. том 2. С.132.
14. Демина А., Клокова М., Федулов М., Мурашкина А., Петров А.Н. Фазовые равновесия и электрические свойства индивидуальных фаз в системе La-Mn-Ni-O. Тезисы докладов XIII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Екатеринбург. 2004. С.99.
15. Демина А.Н., Петров А.Н., Филонова Е.А., Дунюшкина Л.А. Фазовые соотношения в системах $\text{SrTiO}_3\text{-SrMnO}_3$ и La-Mn-Ni-O. Тезисы докладов Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов 2003”. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова. 2003 г., с.233.
16. Демина А.Н., Петров А.Н., Филонова Е.А., Дунюшкина Л.А. Кристаллическая структура и электропроводность перовскитоподобных оксидов, образующихся в системах $\text{SrTiO}_3\text{-SrMnO}_3$ и $\text{LaTiO}_3\text{-LaMnO}_3$. Тезисы докладов II всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». Томск. 2002, С.63.
17. Демина А.Н., Филонова Е.А., Дунюшкина Л.А., Петров А.Н. Фазовые соотношения и структура индивидуальных фаз в системах $\text{MTiO}_3\text{-MMnO}_3$ (M= Sr, Ba). VIII Всероссийское совещание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. Посвящается 100-летию со дня рождения Э.К. Келера. Санкт-Петербург. 2002.

18. Демина А.Н., Петров А.Н., Филонова Е.А., Дунюшкина Л.А., Дёмин А.К. Кристаллическая и дефектная структура титансодержащих манганитов лантана $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$. VIII Всероссийское совещание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. Санкт-Петербург. 2002. С.42.
19. Демина А.Н., Филонова Е.А., Дунюшкина Л.А., Петров А.Н. Структура и электропроводность фаз в оксидных системах $\text{SrTiO}_3\text{-SrMnO}_3$ и $\text{BaTiO}_3\text{-BaMnO}_3$. Второй семинар СО РАН - УрО РАН. Новые неорганические материалы и химическая термодинамика. Екатеринбург. 2002. С.59.
20. Демина А.Н., Демин А.К., Петров А.Н., Филонова Е.А., Дунюшкина Л.А. Кристаллическая и дефектная структура смешанных титансодержащих манганитов лантана $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$. // Второй семинар СО РАН - УрО РАН. Новые неорганические материалы и химическая термодинамика. Екатеринбург. 2002. С.167.
21. Черепанов В.А., Гаврилова Л.Я., Воронин В.И., Проскурнина Н.В., Аксенова Т.В., Киселев Е.А., Демина А.Н. Термодинамическое моделирование дефектной структуры сложных оксидов на основе РЗЭ и 3d-переходных металлов с перовскитоподобной структурой. // Региональный конкурс РФФИ «Урал». Свердловская область. Рез. научн. работ, полученные за 2004г. Аннотационные отчеты. Екатеринбург. С. 372-375.

Подписано в печать . Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman.
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано в ИПЦ “Издательство УрГУ”.
620083, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.